

BOX PATENT

Attorney Docket No.: 24678

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Wei DAI, et al.

Serial No. 09/879,489

Filed: June 13, 2001

For: **PROCESS FOR SELECTIVELY HYDROGENATING MIXED PHASE FRONT
END C₂-C₁₀ GREATER UNSATURATED HYDROCARBONS**



1764
#4
12-10-01

TRANSMITTAL LETTER

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED

DEC 7 2001

TC 1700

Sir,

Submitted herewith for filing in the U.S. Patent and Trademark Office is the following:

- (1) Transmittal Letter
- (2) Request for Priority
- (3) Priority documents No. 00109219.7

Respectfully submitted,

NATH & ASSOCIATES PLLC

By: _____

Gary M. Nath
Registration No. 26,965
Jerald L. Meyer
Registration No. 41,194
Customer No. 20529

Date: December 5, 2001
NATH & ASSOCIATES PLLC
1030 15th Street N.W., 6th Floor
Washington, D.C. 20005
(202)-775-8383
(202)-775-8396 fax
GMN/JLM/lr:Priority.TRANS

#4
12-10-01

BOX PATENT
Attorney Docket No. 24678

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Wei DAI, et al.

Serial No. 09/879,489

Filed: June 13, 2001



For: **PROCESS FOR SELECTIVELY HYDROGENATING MIXED PHASE
FRONT END C₂-C₁₀ GREATER UNSATURATED HYDROCARBONS**

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

RECEIVED

Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

DEC 7 2001

TC 1700

Sir:

In the matter of the above-captioned application, notice is hereby given that the Applicant claims as priority date June 15, 2000, the filing date of the corresponding application filed in CHINA, bearing Application Number 00109219.7.

A Certified Copy of the corresponding application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

NATH & ASSOCIATES PLLC

Date: December 5, 2001

By: Gary M. Nath

Gary M. Nath
Registration No. 26,965
Jerald L. Meyer
Registration No. 41,194
Customer No. 20529

NATH & ASSOCIATES PLLC
6TH Floor
1030 15th Street, N.W.
Washington, D.C. 20005
(202)-775-8383
GMN/JLM/lis (Priority)



证

明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 06 15

申 请 号： 00 1 09219.7

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 混合相前馏份碳二～碳十高不饱和烃选择加氢工艺

申 请 人： 中国石油化工集团公司；中国石油化工集团公司北京化工研究院

发明人或设计人：戴伟；廖丽华；朱警；郭彦来；彭晖；穆玮；陈硕

RECEIVED

DEC 7 2001

TC 1700

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2001 年 6 月 26 日

权 利 要 求 书

1. 一种用于烯烃生产装置中 $C_2 \sim C_{10}$ 高不饱和烃选择加氢的工艺, 依次包括下列步骤:

(1) 来自烯烃装置的原料进入混合相加氢反应器[24], 使碳二~碳十的炔烃和双烯烃的至少一部分进行混合相加氢反应;

(2) 将来自混合相加氢反应器[24]的流出物送到前脱丙烷塔[27], 分离成富含 C_3 和更轻组分的气相流和富含 C_4 和更重组分的液相流; 或将来自混合相加氢反应器[24]的流出物送到前脱乙烷塔[27], 分离成富含 C_2 和更轻组分的气相流和富含 C_3 和更重组分的液相流;

(3) 将步骤 2 得到的气相流送到气相加氢反应器[33]进行气相加氢反应; 将步骤 2 得到的液相流的一部分循环进入混合相加氢反应器[24], 另一部分送入下游分离区;

(4) 来自气相加氢反应器[33]的流出物送到进一步分离区。

2. 如权利要求 1 所述的工艺, 其中所述的烯烃装置的原料是来自蒸汽裂解装置或催化裂解装置的产物流。

3. 如权利要求 1 所述的工艺, 其中所述的烯烃装置原料包括氢气、甲烷、一氧化碳、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烯、丁炔、1, 3-丁二烯, 丁烷、 C_5 非芳烃、 C_6 非芳烃、 C_7 非芳烃、 C_8 非芳烃、苯、甲苯、苯乙烯或它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的工艺, 其中所述的前脱丙烷塔[27]和前脱乙烷塔[27]在 0.5 MPa - 4.0 MPa 的压力下进行操作。

5. 如权利要求 1 所述的工艺, 其中所述的混合相加氢反应在 10°C - 90°C 的温度和 0.7 - 4.0 MPa 压力条件下, 并且在包括有第 VIII 族金属或第 I 副族金属的混合相加氢催化剂存在下进行操作。

6. 如权利要求 5 所述的工艺, 其中所述的混合相加氢催化剂是将钨、钨、钨、

砷化镍中的一种或多种负载于载体上,所述的载体选自二氧化钛、氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锡、分子筛或它们的混合物。

7. 如权利要求 6 所述的工艺,其中所述的混合相加氢催化剂还含有选自钾、钠、锂、钙、镁、钡、铜、银、金、锌、镧、铈、钼、钨、铌、锶、铈、铀或它们的混合物的助催化剂。

8. 如权利要求 1 所述的工艺,其特征在于将步骤 2 中所说的液相流的一部分循环进入混合相加氢反应器[24],另一部分送入脱丁烷塔或脱丙烷塔。

9. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述的气相加氢反应器[33]在 30℃-200℃温度和 0.6MPa-4.0MPa 压力,在含有第 VIII 族金属加氢催化剂存在下进行操作。

10. 如权利要求 9 所述的工艺,其中所述的气相加氢催化剂是将钨、钼、钨、铌、砷化镍中的一种或多种负载于载体上,所述的载体选自二氧化钛、氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锡、分子筛或它们的混合物。

11. 如权利要求 10 所述的工艺,其中所述的气相加氢催化剂还含有选自钾、钠、锂、钙、镁、钡、铜、银、金、锌、镧、铈、钼、钨、铌、锶、铈、铀或它们的混合物的助催化剂。

12. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述的进一步分离区包括脱甲烷、乙烷以及它们的混合物分离区。

13. 一种烯烃生产装置中碳二~碳十高不饱和烃选择加氢工艺,包括以下步骤:

- a. 将含有烯烃的原料通过热交换器[23]冷却到 10~90℃;
- b. 将来自 a 步骤的物料送入混合相加氢反应器;
- c. 进到混合相加氢反应器[24]的物流中,至少对部分高不饱和烃进行选择加氢;
- d. 步骤 c 中来自混合相加氢反应器[24]的流出物送到冷却器[25][26]进行冷却;
- e. 冷却后物流送入前脱丙烷塔[27],分离成富含 C₃ 和更轻组分的气相物流,以及富含 C₄ 和更重组分的液相物流,所说前脱丙烷塔[27]在 0.5 MPa-2.0MPa

压力下进行操作；或冷却后物流送入前脱乙烷塔[27]，分离成富含 C_2 和更轻组份的气相物流，以及富含 C_3 和更重组份的液体物流，所说前乙烷塔[27]在 2.5~4.0Mpa 压力下进行操作；

f. 所说富含 C_3 和更轻组分的气相送到气相加氢反应器[33]，将其中所含的所有剩余乙炔、丙炔、丙二烯进行选择性的加氢，或将富含 C_2 和更轻组份的气相送到气相加氢反应器[33]，将其中所含的剩余乙炔进行选择性的加氢，将所说液相流的一部分循环进入混合相加氢反应器[24]，另一部分送到脱丁烷塔或脱丙烷塔；

g. 将来自气相加氢反应器的气相物流进行冷却和部分冷凝，并将所说已冷凝的物流作为回流液循环到前脱丙烷塔[27]或前脱乙烷塔[27]的顶部；

h. 将 g 步骤中气相物流送到包含脱甲烷、乙烷或它们混合物的下游分离区。

说明书

混合相前馏份碳二~碳十高不饱和烃选择加氢工艺

本发明涉及一种用于在烯烃生产装置中碳二~碳十高不饱和烃组份选择加氢的工艺。

除非特别指明，本发明所述的高不饱和烃指含有三键或两个双键的烃。

在高温下使烃类转化的工艺，例如蒸汽热裂解或者催化裂解，可提供不饱和烃，例如乙烯、乙炔、丙烯、丁二烯、丁烯；饱和烷烃，如乙烷、丙烷、丁烷；还有如甲烷、氢气及一氧化碳的轻组份和沸点在汽油范围的烃类。在由这些工艺得到的具有两个或更多个碳原子的气相单烯烃中还含有一定量的更高不饱和度的烃类，即炔烃和二烯烃。一般情况下，经这种方法得到的以烯烃为主的物流中含有 0.5%~5.3% 的炔烃和二烯烃。炔烃和二烯烃会降低聚合催化剂的活性，并使聚合物的物理性能变差。所以，只有使炔烃和二烯烃的含量降到一定值以下，上述的气相单烯烃才能作为合成聚合物或共聚物的单体。

目前最常用的、经济而又简单的方法是通过催化选择加氢使之转化为相应的单烯烃。催化选择加氢包括裂解气选择加氢、“前加氢”和“后加氢”三种工艺。由于常用的五段裂解气压缩机出口物流中除含有氢气、甲烷、C₂ 馏份和 C₃ 馏份外，还含有以丁二烯为主的 C₄ 馏份和少量 C₅ 双烯烃，在催化选择加氢时由于二烯烃聚合生成的聚合物使催化剂失活较快，同时大部分丁二烯因加氢而损失，因此裂解气选择加氢工艺技术在工业中很少使用。

所述的“前加氢”和“后加氢”是指炔烃加氢反应器相对于脱甲烷塔位置而言，加氢反应器位于脱甲烷塔之前为前加氢，加氢反应器位于脱甲烷塔之后为后加氢。

后加氢除炔是将脱甲烷塔顶物料（甲烷、氢气和一氧化碳）及其通过甲烷化反应器除去了一氧化碳和二氧化碳的物料（甲烷和氢气）分别定量地加入到

(7)

烷塔的下游侧，进入混合相加氢反应器的是已冷却和部分冷凝的富含 C_3 和较轻组份的物流，所以该专利技术在混合相加氢反应器中只能对低碳炔烃进行加氢，不能对丁炔、丁二烯等高碳炔烃进行加氢处理，所以消耗的氢气量有限，大量剩余氢气进入裂解气深冷部分，能耗较高。2、剩余的高碳炔烃和二烯烃如进入聚合工序会降低聚合催化剂的活性，并使聚合物的物理性能变差。3、由于该专利申请没有对进入前脱丙烷塔的物流进行加氢处理，物流中的炔烃和双烯烃容易造成塔釜结焦，并且会增加能耗。4、由于利用该专利申请技术时，还需附加一系列设备以对分离出的 C_3 及 C_3 以上组份另外分别进行除炔和除双烯烃处理，从而在整体上增加了设备投资和生产能耗。

因此，需要一种能将烯烃装置的工艺物流的前馏分中的高不饱和烃进行加氢并能克服如上面所述的现有技术的缺点的方法。

本发明的目的是提供用于将烯烃生产装置前馏份进行选择加氢的方法，该方法可以对前馏分中的包括乙炔在内的碳二~碳十高不饱和烃进行选择加氢并且可以克服现有技术的上述缺点。

图 1 描绘了本发明一个优选工艺实施方案的流程示意图。

本发明提供一种用于烯烃生产装置的工艺物流中的高不饱和烃加氢的方法。更具体地说，本发明仔细考虑采用一种混合相加氢反应器，该反应器位于前脱丙烷塔或前脱乙烷塔的上游侧。

总的来说，本发明提供了一种用于处理含有氢气、一氧化碳、甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、甲基乙炔、丙二烯、丁烯、丁烷、丁炔、丁二烯、 C_5 、 C_6 、苯、甲苯、 C_8 和 C_9 和 C_{10} 馏分混合物或它们的混合物的原料的工艺，该工艺依次包括下列步骤：

(1) 来自烯烃装置的原料进入混合相加氢反应器 24，使 $C_2 \sim C_{10}$ 的炔烃和双烯烃的至少一部分进行选择加氢；

(2)将来自混合相加氢反应器 24 的流出物送到前脱丙烷塔 27, 分离成富含 C_3 和更轻组分的气相流和富含 C_4 和更重组分的液相流; 或将来自混合相加氢反应器 24 的流出物送到前脱乙烷塔 27, 分离成富含 C_2 和更轻组分的气相流和富含 C_3 和更重组分的液相流;

(3)将步骤(2)中的气相流送到气相加氢反应器 33; 将步骤(2)中的液相流与来自烯烃装置的原料混合后循环送入混合相加氢反应器 24。

(4)来自气相加氢反应器 33 的流出物送到进一步分离区。

其中所述的烯烃装置的原料可以是来自蒸汽裂解装置的产物流，也可以是来自催化裂解装置的产物流。优选来自蒸汽裂解装置的产物流。优选的烯烃装置原料含有氢气、甲烷、一氧化碳、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烯、丁炔、1, 3-丁二烯，丁烷、C₅ 非芳烃、C₆ 非芳烃、C₇ 非芳烃、C₈ 非芳烃、苯、甲苯、苯乙烯、C₈₋₁₀ 馏分混合物或它们的混合物。

所述的前脱丙烷塔 27 或前脱乙烷塔 27 在约 0.5 MPa -4.0MPa 的压力下进行操作。

所述的混合相加氢反应在约 10℃-90℃的温度和 0.7-4.0MPa 压力, 第VIII族金属或第I副族金属的混合相加氢催化剂存在下进行操作。所述的混合相加氢催化剂是将钨、钨、钨、砷化镍中的一种或多种负载于载体上, 所述的载体选自二氧化钛、氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锡、分子筛或它们的混合物。

这些催化剂还可以含有助催化剂，助催化剂可以是钾、钠、锂、钙、镁、钡、铜、银、金、锌、镧、铈、钼、钨、铌、钽、砷、铋、钒或它们的混合物。

将步骤(2)中所说的液相流的一部分循环进入混合相加氢反应器 24, 另一部分送到脱丁烷塔或脱丙烷塔。

所述的进一步分离区包括脱甲烷、乙烷以及它们的混合物等分离区。

所述的气相加氢反应器 33 在 30℃-200℃温度和 0.6MPa -4.0MPa 压力,在含有第VIII族金属加氢催化剂存在下进行操作。所述的气相加氢催化剂是将钨、钼、铂、砷化镍中的一种或多种负载于载体上,所述的载体选自二氧化钛、氧

化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锡、分子筛或它们的混合物。

这些催化剂还可以含有助催化剂，助催化剂可以是钾、钠、锂、钙、镁、钡、铜、银、金、锌、镧、铈、钼、钨、铌、砷、铋、钒或它们的混合物。

本发明优选的一种烯烃生产装置中碳二~碳十高不饱和烃选择加氢工艺，依次包括以下步骤：

- a. 将含有烯烃的原料通过热交换器 23 冷却到 10~90℃；
- b. 将来自(a)步骤的物料送入混合相加氢反应器 24；
- c. 进到混合相加氢反应器 24 的物流中，至少有一部分乙炔、丙炔、丙二烯、丁炔、丁二烯和碳五以上双烯烃等高不饱和烃进行选择性的加氢；
- d. 步骤 c 中来自混合相加氢反应器 24 的流出物送到冷却器进行冷却；
- e. 冷却后物流送入前脱丙烷塔 27，分离成富含 C₃ 和更轻组分的气相物流，以及富含 C₄ 和更重组分的液相物流，所说前脱丙烷塔 27 在 0.5 MPa -2.0MPa 压力下进行操作；或冷却后物流送入前脱乙烷塔 27，分离成富含 C₂ 和更轻组份的气相物流，以及富含 C₃ 和更重组份的液相物流，所说前脱乙烷塔 27 在 2.5-4.0MPa 压力下进行操作。
- f. 所说富含 C₃ 和更轻组分的气相送到气相加氢反应器 33，将其中所含的所有剩余乙炔、丙炔、丙二烯进行选择性的加氢或将富含 C₂ 和更轻组份的气相送到气相加氢反应器 33，将其中所含的剩余乙炔进行选择性的加氢；将所说液相流的一部分与将来自裂解装置的含有烯烃的原料循环进入混合相加氢反应器 24，另一部分送到脱丁烷塔或脱丙烷塔；

g. 将来自气相加氢反应器 33 的气相物流进行冷却和部分冷凝，并将所说已冷凝的物流作为回流液循环到前脱丙烷塔 27 或前脱乙烷塔 27 的顶部；

h. 将步骤 g 中气相物流送到包含脱甲烷、乙烷或它们混合的下游分离区。

任何熟知的选择性的加氢催化剂都可用在本发明混合相或气相加氢反应器中。第 VIII 族金属加氢催化剂是最普遍使用的，而且是目前较好的催化剂。第 VIII 族金属加氢催化剂是最普遍使用的，而且是目前较好的催化剂。第 VIII 族

3

金属通常负载在一种载体上，如氧化铝。一种已成功应用的催化剂是浸渍了约 0.1%~约 1% 范围的第 VIII 族金属，这些和其他催化剂已在文献中更具体地公开了。这些现有技术公开的例子有：就载体而言，用于炔烃和双烯烃选择加氢的催化剂大多数是以氧化铝为载体的钯催化剂，见美国专利美国专利 US-3679762 和美国专利 US-4762956；也有以 TiO_2 为载体的钯催化剂，见美国专利 US-4839329；以 SiO_2 为载体的钯-锌催化剂，见德国专利申请 DE-A2156544；以 CaCO_3 为载体的钯-铅催化剂；以及载于含碱金属和/或碱土金属的堇青石蜂窝状载体上的钯催化剂，见中国专利申请 CN-1176291A。就催化剂的活性组分而言，现有技术还包括添加助催化剂的钯催化剂，美国专利 US 4,404,124 公开的助催化剂为银；欧洲专利申请 EP-A892252 公开的助催化剂为金；德国专利申请 DE-A1284403 和 美国专利 US 4,577,047 公开的助催化剂为铬；美国专利 US 3,912,789 公开的助催化剂为铜；美国专利 US 3,900,526 公开的助催化剂为铁；美国专利 US 3,489,809 公开的助催化剂为铈；美国专利 US 3,325,556 公开的助催化剂为锂；中国专利申请 CN 1151908A 公开的助催化剂为钾。此外，美国专利 US-4571442；美国专利 US-4347392；美国专利 US-4128595；美国专利 US-5059732 和美国专利 US-5414170 也公开了炔烃和双烯烃选择加氢的催化剂组分和工艺。

上面所提及的专利、专利申请和出版物均全文引入作为本发明的参考。

按照本发明，在混合相或气相加氢反应器中采用的加氢处理条件可根据被处理物流的组成性质而适当变化。通常地，温度和压力要足以完成进料到气相加氢反应器的物流中所含的基本上所有的高不饱和烃的加氢，一般地，加氢工艺在温度范围为 10°C - 90°C 和压力范围为 0.7-4.0MPa 下进行操作，在加氢过程中，氢气的流量至少能够满足使高不饱和烃转化成单烯烃的化学计量的要求，而且一般地在约 1~100 摩尔氢气/1 摩尔高不饱和烃的范围，可采用固定床催化剂或者本领域技术人员所熟知的其他类型的接触方法进行工艺过程。

对于熟悉本技术的人可根据以上详细描述得到启发从而对本发明做各种改

变。例如，可采用任何已知的加氢催化剂。而且，反应器可以是固定床形式或其他对炔烃加氢工艺有用的形式。

又如，在本发明的另一个实施方案中，可以使前脱丙烷塔的塔顶气相流不经过压缩直接进行低压（0.6-1.8MPa）气相加氢反应，这样可以省去压缩机 31。

根据本发明的技术方案，27 可以是前脱丙烷塔，也可以是前脱乙烷塔。如果是前脱丙烷塔，则属于前脱丙烷分离流程，如果是前脱乙烷塔，则属于前脱乙烷分离流程。

令人惊奇的是，发明人发现通过在前脱丙烷塔或前脱乙烷塔的上游侧设置混合相加氢反应器，并且将前脱丙烷塔或前脱乙烷塔的液相物流循环引入混合相加氢反应器，不仅可以保持现有技术中利用前脱丙烷塔或前脱乙烷塔分离出的液体对混合相加氢反应器进行清洗或冷却的优点，还可以对包括乙炔在内的 $C_2 \sim C_{10}$ 高不饱和烃进行选择性的加氢，大大扩大了加氢范围。

另外，发明人意想不到地发现由于物流在进入前脱丙烷塔或前脱乙烷塔前已经脱除了大量高不饱和烃，可以大大减少塔釜的结焦量，并降低能耗。

本发明将前脱丙烷塔塔底的液相物料（其组成为大部分 C₄ 馏份、C₅ 馏份和少量 C₆ 以上裂解汽油馏份）或前脱乙烷塔的塔底液相物料（C₃ 馏分、C₄ 馏分、C₅ 馏分和少量 C₆ 以上裂解汽油馏分）返回到混合相加氢反应器，可提供液体清洗和冷却效果，液相 C₃ 馏分、C₄ 馏分、C₅ 馏分在混合相反应条件下部分汽化，移走大量反应热，反应器可模拟一种等温反应器，改善加氢的选择性和安全性，提高催化剂寿命。

本发明可以减少炔烃完全加氢的反应装置数目。

本发明还可以减少进入前脱丙烷塔或前脱乙烷塔、深冷部分的氢气含量，减少能耗和设备尺寸。

本发明也可以减少进入前脱丙烷塔或前乙烷塔的双烯烃含量，降低塔釜结焦量和减少能耗。

实例 1

参见图 1，管线 1 中的从蒸汽裂解装置中得到的含有烯烃的气相原料，与管线 22 从前脱丙烷塔底来的液相流在管线 2 中混合，然后在热交换器 23 中进行热交换，通过管线 3 进到混合相加氢反应器 24。混合相加氢反应器 24 在相对低的温度范围（约 30°C - 80°C ）和相对中等的压力范围（约 1.0 - 2.0MPa ）下，在 BC-L-83A 加氢催化剂（中国石油化工集团公司北京化工研究院生产）存在下进行操作。从混合相加氢反应器出来的反应产物，经过冷却器 25 和冷却器 26 冷却，进入前脱丙烷塔 27，分离成一种液相流和气相流。从前脱丙烷塔 27 分离出的富含 C_4 组分的液相，一部分通过管道 22 返回到混合相加氢反应器上游，一部分通过管道 21 去脱丁烷塔。从前脱丙烷塔分离出的气相从管道 7 抽出，在热交换器 29、30 中进行加热，然后经过管道 9 进入压缩机 31，压缩机 31 中的气相排除物通过管道 10 进冷却器 32，冷却后的气相通过管道 11 进到气相加氢反应器 33 中。气相加氢催化剂为 BC-H-22A 加氢催化剂（中国石油化工集团公司北京化工研究院生产）气相加氢反应器 33 采用的温度和压力条件要足以将进到气相加氢反应器中所有的炔烃加氢。一般说，加氢温度为 30°C - 200°C ，压力为 1.0 - 4.0MPa 。从气相加氢反应器出来的流出物通过管线 12 进到热交换器 34 中进行冷却，在分离罐 35 中气液分离，液相一部分作为前脱丙烷塔的回流，通过管道 17 送到前脱丙烷塔塔顶，过量液相通过管道 16，气相通过管道 14 进入冷却器下游的脱甲烷塔和/或脱乙烷塔和其它用于进一步分离各个组分的分离设备。

